



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

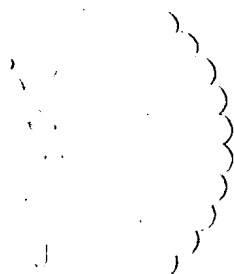
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    8 月    8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 2 8 9 7 9 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 2 8 9 7 9 4 ]

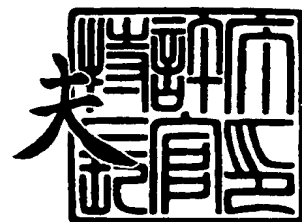
出      願      人                      富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願  
【整理番号】 FE03-01743  
【提出日】 平成15年 8月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02F 1/17  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 曾山 秀彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 平岡 智  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内  
    【氏名】 山本 保夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005496  
    【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100079049  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中島 淳  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100084995  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 加藤 和詳  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100085279  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西元 勝一  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100099025  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 福田 浩志  
    【電話番号】 03-3357-5171  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 006839  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9503326  
    【包括委任状番号】 9503325  
    【包括委任状番号】 9503322  
    【包括委任状番号】 9503324

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも含み、正または負に帯電し得る性質及び色彩を有する表示デバイス用粒子の製造方法において、

前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下であることを特徴とする表示デバイス用粒子の製造方法。

**【請求項 2】**

前記親水性有機材料が、カルボキシル基を有する重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示デバイス用粒子の製造方法。

**【請求項 3】**

前記乳化助剤が、前記表示用粒子成分組成物に対して、2重量%以上100重量%以下の範囲内で添加されることを特徴とする請求項 1 に記載の表示デバイス用粒子の製造方法。

**【請求項 4】**

前記乳化工程における乳化速度が、 $5\text{m/s}$ 以上 $30\text{m/s}$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示デバイス用粒子の製造方法。

**【請求項 5】**

前記乳化工程を経て得られた乳化物から、前記乳化助剤を除去することを特徴とする請求項 1 に記載の表示デバイス用粒子の製造方法。

**【請求項 6】**

色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも経て作製され、正または負に帯電し得る性質及び色彩を有する表示デバイス用粒子において、

前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下であることを特徴とする表示デバイス用粒子。

**【請求項 7】**

対向配置された一对の基板と、該一对の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群とを含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、

前記正負に帯電し得る粒子が、色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも経て作製される画像表示媒体において、

前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下であることを特徴とする画像表示媒体。

**【請求項 8】**

対向配置された一对の基板と、該一对の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群とを含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、

前記正負に帯電し得る粒子が、色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも経て作製され、

前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下である画像表示媒体に画像を形成する画像形成装置であって、



前記一対の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】表示デバイス用粒子の製造方法、表示デバイス用粒子、および、これを用いた画像表示媒体および画像形成装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、表示デバイス用粒子の製造方法、該製造方法により得られる表示デバイス用粒子、並びに、これを用いた繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体および画像形成装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体として、Twisting Ball Display（2色塗り分け粒子回転表示）、電気泳動、磁気泳動、サーマルリライタブル媒体、メモリ性を有する液晶などの表示技術が提案されている。前記表示技術は、画像のメモリ性には優れるが、表示面を紙のような白色表示とすることができず、濃度コントラストが低いという問題があった。

## 【0003】

一方、上記のような問題を解決するトナーを用いた表示技術として、導電性着色トナーと白色粒子とを対向する電極基板間に封入し、非表示側の電極基板の内側表面に設けた電荷輸送層を介して導電性着色トナーへ電荷を注入し、電荷注入された導電性着色トナーが、非表示側の電極基板に対向して位置する表示側の電極基板へ、両電極基板間に与えられた電界により移動し、表示側の電極基板内側へ付着して、導電性着色トナーと白色粒子とのコントラストにより画像表示する表示技術が提案されている（非特許文献1参照）。

## 【0004】

この表示技術は、画像表示媒体が全て固体で構成されており、白と黒（色）との表示を原理的に100%切り替えることができる点で優れている。しかし、上記技術では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層に接しない導電性着色トナーや、他の導電性着色トナーから孤立している導電性着色トナーが存在し、これらの導電性着色トナーは、電荷が注入されないことから電界によって移動せず、ランダムに両電極基板間に存在するため、濃度コントラストが低くなってしまうという問題があった。

## 【0005】

粒子を用いた濃度コントラストに優れる画像表示媒体として、一对の基板と、該一对の基板間に封入された色彩および帯電特性が異なる複数種類の粒子群とを含み、これら粒子が、印加された電界により前記一对の基板間を移動可能な画像表示媒体も提案されている（特許文献1参照）。この提案によれば、高い白色度と濃度コントラストが得られる。この画像表示媒体に用いられる粒子は、初期において白色濃度、黒色濃度および濃度コントラストに優れるが、長期にわたって繰り返し書き換えを行ったときに、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下したり、画像の均一性が低下して画像むらを生じたりすることがあった。

## 【0006】

これらの画像表示媒体に封入される画像表示粒子の作製方法としては、乳化工程を有するものが知られている。この乳化工程では、乳化助剤として炭酸カルシウムを用いることが知られているが、粒度分布をあまり狭く出来ないのが実情であった。この粒度分布を狭くするために、膜乳化機を用いて乳化する方法が提案されている（特許文献2参照）。しかしながらこの技術においても十分な結果は得られていないのが実情であった。

【特許文献1】特開2001-312225号公報

【特許文献2】特開2002-202531号公報

【非特許文献1】Japan Hardcopy'99 論文集 p. 249~25

2

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

**【0007】**

上述したように画像のコントラストや濃度が不均一であったり、長期にわたって繰り返し書き換えを行ったときに、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下したり、画像の均一性が低下して画像むらを生じたりする原因としては、画像表示媒体に封入される画像表示粒子（表示デバイス用粒子）の粒度分布がブロードであることが挙げられる。

**【0008】**

すなわち、表示デバイス用粒子の微分側の粒度分布が広すぎる場合には、粒子同士の凝集力が強すぎ、画像形成装置内で電界により十分分離することが出来ず十分な濃度コントラストを得られなくなってしまう。また、表示デバイス用粒子の粗粉側の粒度分布が広すぎる場合には、画像濃度にムラが生じ均一な表示が得られなかったり、あるいは、表示の際に粒子が表示面と衝突することにより変形し表示画面に固着し易く、外れなくなることにより、十分な画像濃度コントラストを得られなくなってしまう。

一方、表示デバイス用粒子の粒度分布は、この粒子の作製過程、すなわち乳化工程で形成される乳化物の粒度分布が大きく反映される。このため、粒度分布の狭い表示デバイス用粒子を得るためには、乳化工程における乳化物の粒度分布を狭くすることが必要である。

**【0009】**

本発明は、上記問題点を解決することを課題とする。すなわち、本発明は、粒度分布の狭い表示デバイス用粒子の製造方法、この製造方法により得られた表示デバイス用粒子、該表示デバイス用粒子を用いた画像表示媒体並びに画像形成装置を提供することを課題とする。

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意研究した結果、乳化物の粒度分布を狭くするには乳化助剤として用いる炭酸カルシウムの水相中での分散径と粒度分布とを制御する必要があることを見出した。さらに、炭酸カルシウムの水相中での分散径と粒度分布とを制御するには、炭酸カルシウムを親水性有機材料で被覆する必要があることを見出した。

**【0011】**

さらに、乳化物の中心径を制御することがさらに望ましく、その為には乳化に用いる親水性有機材料で被覆された炭酸カルシウムの使用量や乳化の速度を制御することが好ましいことを見出した。

さらに、表示デバイス用粒子の帯電性を改善するために、乳化工程を経た後に得られる乳化物から上記炭酸カルシウムを除去することが好ましいことを見出した。

**【0012】**

すなわち本発明は、

<1> 色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも含み、正または負に帯電し得る性質及び色彩を有する表示デバイス用粒子の製造方法において、

前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下であることを特徴とする表示デバイス用粒子の製造方法である。

**【0013】**

<2> 前記親水性有機材料が、カルボキシル基を有する重合体であることを特徴とする<1>に記載の表示デバイス用粒子の製造方法である。

**【0014】**

<3> 前記乳化助剤が、前記表示用粒子成分組成物に対して、2重量%以上100重量%以下の範囲内で添加されることを特徴とする<1>に記載の表示デバイス用粒子の製造方法である。

**【0015】**

<4> 前記乳化工程における乳化速度が、 $5\text{ m/s}$ 以上 $30\text{ m/s}$ 以下の範囲内であることを特徴とする<1>に記載の表示デバイス用粒子の製造方法である。

**【0016】**

<5> 前記乳化工程を経て得られた乳化物から、前記乳化助剤を除去することの特徴とする<1>に記載の表示デバイス用粒子の製造方法である。

**【0017】**

<6> 色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも経て作製され、正または負に帯電し得る性質及び色彩を有する表示デバイス用粒子において、

前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下であることを特徴とする表示デバイス用粒子である。

**【0018】**

<7> 対向配置された一对の基板と、該一对の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群とを含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、

前記正負に帯電し得る粒子が、色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも経て作製される画像表示媒体において、

前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下であることを特徴とする画像表示媒体である。

**【0019】**

<8> 対向配置された一对の基板と、該一对の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群とを含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、

前記正負に帯電し得る粒子が、色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも経て作製され、

前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が60%以下である画像表示媒体に画像を形成する画像形成装置であって、

前記一对の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置である。

**【発明の効果】****【0020】**

以上に説明したように本発明によれば、粒度分布の狭い表示デバイス用粒子の製造方法、この製造方法により得られた表示デバイス用粒子、該表示デバイス用粒子を用いた画像表示媒体並びに画像形成装置を提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0021】**

(画像表示媒体および画像形成装置)

まず、後述する本発明の表示デバイス用粒子製造方法により得られる表示デバイス用粒子を用いた画像表示媒体および画像形成装置の構成・作用効果について以下に説明する。

画像表示媒体は、対向配置された一对の基板と、該一对の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群とを含み、前記2種類以上の粒子の少なくとも

1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有するものである。

#### 【0022】

このような画像表示媒体への粒子の封入は、以下のような手順で行なわれる。まず、対向配置された一对の基板間の空隙に封入される少なくとも2種類以上の粒子は、所定量の割合で攪拌用の容器中にて混合され攪拌される。この機械的な攪拌混合の過程で各粒子間および粒子と容器内壁との間で摩擦帯電がなされて、各粒子は帯電すると考えられる。その後、混合された粒子は所定の体積充填率となるように前記一对の基板間の空隙に封入される。

#### 【0023】

また、画像表示媒体に用いられる2種類以上の粒子においては、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有するように調整する必要がある。異なる種類の粒子が衝突したり、摩擦されたりすることで帯電するときには、両者の帯電列の位置関係により、一方が正に、他方が負にそれぞれ帯電する。例えば、前記帯電制御剤を適宜選択することにより、この帯電列の位置を適切に調整することもできる。

#### 【0024】

この画像表示媒体への画像の形成は、画像表示媒体を構成する一对の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えた画像形成装置を利用して行なうことができる。

まず、電界発生手段を利用して、前記一对の基板間に印加される直流電圧の極性切替、あるいは交流電圧を印加することにより、封入された粒子は電界に従って基板間を往復する（イニシャライズ工程）。このイニシャライズ工程における過程においても、各粒子は粒子間および粒子と基板表面との間で、衝突して摩擦帯電すると考えられる（なお、当該基板表面とは、特に説明の無い限り対向配置されたもう一方の基板と対向する面を意味し、以下も同様である）。また、このイニシャライズ工程により、所望の摩擦帯電量を得ることができる。

#### 【0025】

上記摩擦帯電により、前記粒子のうち少なくとも1種類が正に（以下、正に帯電する粒子を「第1の粒子」と称する場合がある。）、他の少なくとも1種類が負に（以下、負に帯電する粒子を「第2の粒子」と称する場合がある。）、それぞれ帯電する。この際、第1の粒子と第2の粒子との間のクーロン引力により、粒子同士が付着し凝集しようとするが、このイニシャライズ工程の最後に印加された電界の方向に従って第1の粒子と第2の粒子とは分離して、それぞれ一方の基板に付着する。

#### 【0026】

次に、画像信号に応じて電界を印加することにより、第1の粒子および第2の粒子が電界に従って分離・移動してそれぞれ異なる基板に付着する。すなわち、外部から印加される電界により、荷電された個々の粒子に働く静電気力が、各粒子間のクーロン力や、粒子と基板表面との間の影像力、あるいは、接触電位差による力よりも勝れば、各粒子は分離してそれぞれ反対側の基板へ移動し付着すると考えられる。また、基板表面に付着した粒子は、基板表面との間に生じる鏡像力やファンデルワールス力により基板表面に付着固定されると考えられる。

#### 【0027】

ここで、各粒子の凝集性が高い場合は、粒子間の凝集力が高くなり分離し難くなる。一方、表示時の粒子が表示面に衝突するエネルギーが大きすぎると、粒子は変形し表示面に固着してしまう。いずれの場合も十分な画像濃度コントラストを得ることは出来ない。

一方、粒子の微分側の粒度分布が狭い場合には、粒子間の凝集力が抑えられる。また、粗粉側の粒度分布が狭い場合には、衝突のエネルギーが抑えられる。すなわち、粒子の粒度分布を狭くすることにより、十分な画像濃度コントラストが得られる。

#### 【0028】



また、粒子の中心粒径が小さすぎても、微分側の粒度分布が広い場合と同様な結果となる場合があり、表示粒子の中心粒径が大きすぎても、粗粉側の粒度分布が広い場合と同様な結果となる場合がある。このため、正負に帯電し得る粒子の中心粒径は適度な範囲内に保つ必要があり、 $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましい。

すなわち、上述したような画像表示媒体に画像を形成する場合には、正負に帯電し得る粒子は、粒度分布が狭く、また適度な中心粒径を持つことが重要である。

#### 【0029】

このような粒度分布が狭く、適度な中心粒径を持つ正負に帯電し得る粒子は、後述する本発明の表示デバイス用粒子製造方法により容易に得ることができ、この製造方法により得られた表示デバイス用粒子を用いて、上述したような構成を有する画像表示媒体を作製した場合には、画像のコントラストが高く濃度が均一であり、長期にわたって繰り返し書き換えを行っても、画像濃度や濃度コントラスト、画像の均一性の低下を抑制して、良好な画質を維持し続けることができる。

#### 【0030】

なお、上記説明においては、正に帯電する粒子と、負に帯電する粒子とが、それぞれ1種類ずつであることを前提とした表現を用いたが、両者はそれぞれ1種類のみであっても2種類以上であっても問題なく、2種類以上の場合においても、上記と同様の作用機構により画像の形成が可能である。

また、前記正負に帯電し得る粒子の一方は、白色であることが、濃度コントラストを向上するためにはより好ましい。

#### 【0031】

—基板の構成—

画像表示媒体に用いられる基板は、対向配置された一对のものである。また、この一对の基板間の空隙には上述した粒子が封入される。なお、画像表示媒体に用いられる基板とは、導電性を有する板状体（導電性基板）であり、画像表示媒体としての機能を持たせるためには、一对の基板のうち少なくとも一方が透明な透明導電性基板であることが必要となる。このとき、当該透明導電性基板が表示基板となる。

#### 【0032】

画像表示媒体に用いられる導電性基板としては、基板自体が導電性であっても、絶縁性の支持体表面を導電化処理したものであってもよく、また、結晶であるか非晶質であるかは問わない。基板自体が導電性である導電性基板としては、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、クロム等の金属及びその合金結晶、Si, GaAs, GaP, GaN, SiC, ZnOなどの半導体を挙げることができる。

#### 【0033】

絶縁性の支持体としては、高分子フィルム、ガラス、石英、セラミック等を挙げることができる。絶縁性の支持体の導電化処理は、上記基板自体が導電性である導電性基板の具体例で挙げた金属又は金、銀、銅等を、蒸着法、スパッター法、イオンプレーティング法などにより成膜して行うことができる。

#### 【0034】

透明導電性基板としては、絶縁性の透明支持体の片面に透明電極が形成された導電性基板、またはそれ自体導電性を有する透明支持体が用いられる。それ自体導電性を有する透明支持体としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を挙げることができる。

#### 【0035】

絶縁性の透明支持体としては、ガラス、石英、サファイア、MgO, LiF, CaF<sub>2</sub>等の透明な無機材料、また、弗素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の透明な有機樹脂のフィルムまたは板状体、さらにまた、オプティカルファイバー、セルフロック光学プレート等が使用できる。

#### 【0036】

上記透明支持体の片面に設ける透明電極としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛

、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を用い、蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の方法により形成したもの、あるいはAl, Ni, Au等の金属を蒸着やスパッタリングにより半透明になる程度に薄く形成したものが用いられる。

#### 【0037】

これら基板において、もう一方の基板と対向する側の表面は、前記粒子の帯電極性に影響を及ぼすので、適切な表面状態の保護層を設けることも好ましい。保護層は、主に基板への接着性、透明性、および帯電列、さらには低表面汚染性の観点から選択することができる。具体的な保護層の材料としては、例えばポリカーボネート樹脂、ビニルシリコン樹脂、フッ素基含有樹脂等を挙げることができる。樹脂の選択は、使用する粒子の主モノマーの構成、および、粒子との摩擦帯電の差が小さいものが選択される。

#### 【0038】

—画像形成装置の実施の形態—

以下、図面を参照して上述した画像表示媒体を用いた、画像形成装置の一例について詳細に説明する。

図1は、画像形成装置の概略構成図であり、図2は図1におけるA-A断面図である。図1に示す画像形成装置は、画像表示媒体10、および電圧発生手段26を備える。画像表示媒体10は、表示基板8、黒色粒子22、白色粒子24、非表示基板18、および、スペーサ20から構成されている。表示基板8は、透明支持体2の片面に透明電極4および保護層6が順次積層されて構成され、同様に非表示基板18は、支持体12の片面に電極14および保護層16が順次積層されて構成される。また、表示基板8の透明電極4は電圧発生手段26と接続されており、非表示基板18の電極14は接地されている。

なお、本発明の画像表示媒体には、黒色粒子22、白色粒子24として後述する本発明の表示デバイス用粒子製造方法により作製された表示デバイス用粒子が用いられる。

#### 【0039】

次に、画像表示媒体10の詳細について、具体的な寸法や構成材料等を例示して説明するが、画像表示媒体10の構成は、以下の具体的構成のみに限定されるものではない。

画像表示媒体10の外側を構成する透明支持体2および透明電極4、並びに、支持体12および電極14には、例えば、50mm×50mm×1.1mmの透明電極ITO付き7059ガラス基板を使用する。なお、非表示基板18側の支持体12および電極14は、必ずしも透明である必要はない。ガラス基板の粒子と接する内側表面（透明電極4および電極14の表面）には、ポリカーボネート樹脂（PC-Z）からなる厚さ5μmの保護層6および16が形成されている。

#### 【0040】

スペーサ20は、40mm×40mm×0.3mmのシリコンゴムプレートの中央部に15mm×15mmの正方形の切り抜き28を設けて、設置時に空間が形成されるように成形されたものである。この切り抜き28が設けられたシリコンゴムプレートを、非表示基板18の電極14および保護層16が形成された表面に設置することで、スペーサ20が構成される。

#### 【0041】

黒色粒子22および白色粒子24からなる混合粒子約15mgを、スペーサ20の切り抜き28により形成される空間に、スクリーンを通してふり落とす。その後、透明電極4および保護層6が形成された表面が非表示基板18と対向するように、スペーサ20に表示基板8を密着させ、両基板8, 18間をダブルクリップで加圧保持して、スペーサ20と両基板8, 18とを密着させ、画像表示媒体10を形成する。

#### 【0042】

画像表示媒体10の画像形成は例えば以下のように行なわれる。まず画像表示媒体10の表示基板2の透明電極4に、電圧発生手段26によって直流電圧150Vを印加すると、非表示基板18側にあった負極性に帯電された白色粒子24の一部が電界的作用により表示基板8側へ移動し初め、直流電圧500Vを印加すると表示基板8側へ多くの白色粒子24が移動して表示濃度はほぼ飽和する。この時、正極性に帯電された黒色粒子22は

非表示基板 18 側へ移動する。このあと、電圧発生手段 26 による印加電圧を 0 V としても、表示基板 8 に付着した白色粒子 24 は移動せず、表示濃度に変化はない。

#### 【0043】

以上、画像表示媒体を用いた画像形成装置について、図面を用いて説明したが、これに限定されるものではない。例えば、粒子の色としては、白色および青色のものを例に挙げたが、種々の色の組み合わせを採用することができ、既述の通り、一方が白色であることが好ましい。また、各部材の大きさも単なる一例であり、様々な大きさのものが、その使用目的に応じて選択される。

#### 【0044】

なお、上記の画像表示媒体は、その構成からなる単位を一つのセルとして、複数のセルを平面状に配置して（または、対向する基板間の間隙に、平面状に分割してセルを構成し）、複数の画像表示媒体からなる画像形成装置とすることもできる。セルの数を縦横所望の数とすることにより、所望の解像度の画面の画像形成装置を製造することができる。

#### 【0045】

（表示デバイス用粒子の製造方法および表示デバイス用粒子）

次に、上述したような画像表示媒体および画像形成装置に用いることができる表示デバイス用粒子の製造方法およびこの製造方法により得られる表示デバイス用粒子について説明する。

本発明の表示デバイス用粒子の製造方法は、色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも含み、正または負に帯電し得る性質及び色彩を有する表示デバイス用粒子の製造方法において、前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が  $0.05\ \mu\text{m}$  以上  $1\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が 60 % 以下であることを特徴とする。

#### 【0046】

従って、上述した製造方法により作製された表示デバイス用粒子は、その粒度分布を狭くすることができる。このため、この表示デバイス用粒子を上述したような画像表示媒体に用いた場合には、画像のコントラストが高く濃度が均一であり、長期にわたって繰り返し書き換えを行っても、画像濃度や濃度コントラスト、画像の均一性の低下を抑制して、良好な画質を維持し続けることができる。

つまり、従来の表示デバイス用粒子では、微分側の粒度分布が広すぎて粒子同士の凝集力が強すぎ、画像形成装置内で電界により十分分離することが出来ず十分な濃度コントラストが得られなかった。また、表示デバイス用粒子の粗粉側の粒度分布が広すぎ、画像濃度にムラが生じ均一な表示が得られなかったり、あるいは、表示の際に粒子が表示面と衝突することにより変形し表示画面に固着し易く、外れなくなることにより、十分な画像濃度コントラストが得られなかった。

本発明はこれらの問題点を解決したものである。すなわち、表示デバイス用粒子の微分側の粒度分布が広すぎる場合には、粒子同士の凝集力が強すぎ、画像形成装置内で電界により十分分離することが出来ず十分な濃度コントラストを得られなくなってしまう。また、表示デバイス用粒子の粗粉側の粒度分布が広すぎる場合には、画像濃度にムラが生じ均一な表示が得られなかったり、あるいは、表示の際に粒子が表示面と衝突することにより変形し表示画面に固着し易く、外れなくなることにより、十分な画像濃度コントラストを得られなくなってしまう。

#### 【0047】

既述したように、少なくとも乳化工程を経て作製される表示デバイス用粒子の粒度分布を制御するには、乳化工程で生成する乳化物の粒度分布を狭くする必要があり、このためには乳化助剤として用いる炭酸カルシウムの水相中での分散径と粒度分布とを制御する必要がある。具体的には乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が  $0.05\ \mu\text{m}$  以上  $1\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が 60 % 以下である必要がある。

## 【0048】

乳化剤の水系媒体中での平均分散粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 未満では、乳化作用が強すぎるために、最終的に得られる表示デバイス用粒子の微粉側の粒子量が多くなり、シャープな粒度分布が得られない。一方、平均分散粒子径が $1\mu\text{m}$ を超える場合には、表示デバイス用粒子の粗粉側の粒子量が多くなり、シャープな粒度分布が得られない。なお、粒度分布をよりシャープにするためには、乳化剤の水系媒体中での平均分散粒子径は $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

## 【0049】

また、乳化剤の分散粒子径の変動係数が60%を超えると、最終的に得られる表示デバイス用粒子の粒度分布は、微粉側および粗粉側の粒子量が共に多くなるため、シャープな粒度分布が得られない。なお乳化剤の分散粒子径の変動係数は、好ましくは45%以下である。

## 【0050】

なお、本発明において、乳化剤の水系媒体中での平均分散粒子径、及び、分散粒子径の変動係数（分散粒子径の標準偏差／平均分散粒子径）は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置LA920（堀場製作所（株）製）を用い、体積基準で測定した値を意味する。

## 【0051】

また、上述したように乳化剤の水系媒体中における平均分散粒子径および分散粒子径の変動係数を制御するには、乳化剤として用いられる炭酸カルシウムを親水性有機材料で被覆することが必要である。従来のように単なる炭酸カルシウムを乳化剤として用いた場合には、水系媒体中における平均分散粒子径および分散粒子径の変動係数を上述した範囲内に制御することはできない。

## 【0052】

なお、親水性有機材料としては、カルボキシル基やヒドロキシル基等の親水性基を持つ公知の親水性の高分子や低分子が利用できる。なお、親水性基は塩を形成していてもよい。

このような親水性有機材料としては、例えば、ポリビニルアルコールや、アクリル酸やマレイン酸等の親水性基を有するモノマーを重合して得られるような親水性高分子物質及びその共重合体や混合物等を挙げることができる。これらの中でも本発明においては、親水性有機材料としてカルボキシル基を含む重合体（親水性高分子）を用いることが好ましい。

また、これらの親水性有機材料の親水性の度合いは特に限定されないが、親水性有機材料からなる皮膜の水に対する接触角が60度以下であることが好ましい。

## 【0053】

また、炭酸カルシウムの表面を被覆する親水性有機材料の被覆量は特に限定されないが、0.3重量%～5重量%の範囲内であることが好ましい。被覆量が0.3重量%よりも小さい場合には、乳化剤の水系媒体中における平均分散粒子径および分散粒子径の変動係数を上述した範囲内に制御することができなくなる場合がある。また、被覆量が5重量%よりも大きい場合には、乳化剤として用いた場合の乳化物の粒径・粒度分布を十分制御できない場合がある。

## 【0054】

また、親水性有機材料で被覆された炭酸カルシウムは、乳化工程において、色材と重合性単量体もしくは樹脂とを少なくとも含む表示用粒子成分組成物に対し、2～100重量%の範囲内で用いることが望ましい。

この範囲より少ないと最終的に得られる表示デバイス用粒子の粒径が大きくなりやすく、逆にこの範囲より多いと最終的に得られる表示デバイス用粒子が小さくなりやすく、良好な画像を形成できなくなる場合がある。

## 【0055】

また、乳化補助剤として公知のアニオン、ノニオン、カチオン界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、メチルセルロース、ポリアクリル酸、でんぷん、カゼインなどの高分子分散剤を乳化剤と共に併用することもできる。

#### 【0056】

さらに必要に応じて、表示デバイス用粒子を構成する樹脂を溶解させるために溶剤を用いることもできる、溶剤としては樹脂を溶解させ、水と混和しない物が望ましく具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの溶媒は、ポリマーを溶解できるものであって、かつ、水に溶解する割合が0～30重量%程度のものであることが好ましい。

#### 【0057】

本発明の表示デバイス用粒子製造方法により得られる表示デバイス用粒子の形状としては、真球に近いものであることが望ましい。表示デバイス用粒子の形状を真球に近づけることにより、粒子相互間の接触状態をほぼ点接触とすることができ、また、表示デバイス用粒子と画像表示媒体の基板表面との接触もほぼ点接触となり、粒子相互間および粒子と基板表面とのファンデルワールス力に基づく付着力が小さくなる。

従って、画像表示媒体の基板表面が誘電体であっても、電界により帯電粒子が基板内を円滑に移動できると考えられる。さらに真球に近い粒子とすれば、粒子が表示面に衝突した時の変形・固着を防ぐことも容易である。

#### 【0058】

本発明の表示デバイス用粒子の製造方法は、上述したような乳化工程を少なくとも含むものであれば特に限定されないが、具体的には、電子写真用トナーの製造方法として知られている公知の乳化重合法等の乳化工程を含む湿式製法を利用することができる。

#### 【0059】

また、乳化工程に用いられる装置としては、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ウルトラタックス（I K A社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）、ナショナルクッキングミキサー（松下電器産業社製）等のバッチ式乳化機、エバラマイルダー（荏原製作所社製）、TKパイプラインホモミキサー、TKホモミックラインフロー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）等の連続式乳化機、クレアミックス（エムテック社製）、フィルミックス（特殊機化工業社製）等のバッチ、連続両用乳化機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業社製）、ナノメーカー、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、APVゴウリン（ゴウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、バイプロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機等を挙げることができる。

#### 【0060】

本発明において、乳化工程は、具体的には以下のように行なうことができる。すなわち樹脂（もしくは重合性単量体）および色材、また、これらに加えて必要に応じて添加される帯電制御剤、重合開始剤等を、モノマーもしくは溶剤に溶解および／または分散させた油相の表示用粒子成分組成物を調製し、一方、水相となる水系材料（水、乳化剤として用いられる親水性有機材料で被覆された炭酸カルシウム）を用意する。

#### 【0061】

次に、油相の表示用粒子成分組成物と水相組成物とを上記に列挙したような乳化機を用いて乳化し、所望の粒径の粒子を得る。なお、乳化工程における乳化速度は、5 m/s以上30 m/s以下であることが望ましい。乳化速度がこの範囲より小さいと乳化粒子の粒



径が大きくなりやすく、逆にこの範囲より大きいと乳化粒子の粒径が小さくなりやすくなる場合がありいずれも好ましくない。

#### 【0062】

なお、表示デバイス用粒子の作製に際し、樹脂の代りに重合性単量体を使用する場合は、油相の表示用粒子成分組成物を作製した後、重合性単量体を重合反応をさせる。また溶剤を用いた場合はこれを除去する。

乳化工程を終了した後は、乳化物（粒子）を含む溶液から乳化助剤として用いた親水性有機材料で被覆した炭酸カルシウムを酸などを用い分解除去する工程を設けることが望ましい。乳化物中に炭酸カルシウムが残存すると、最終的に得られる表示デバイス用粒子の帯電性に悪影響を与える場合がある。その後、乳化物を定法により乾燥させることにより表示デバイス用粒子を得ることができる。

#### 【0063】

ー表示デバイス用粒子の構成材料ー

本発明の表示デバイス用粒子製造方法により作製される表示デバイス用粒子には、少なくとも、色材および樹脂から構成される。また、必要に応じて帯電制御剤等が含まれていてもよく、色材が帯電制御剤を兼ねる構成であってもよい。本発明において使用される色材としては、以下のものが挙げられる。

#### 【0064】

黒色系の色材としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、その他、オイルブラック、有機、無機系の染・顔料系の黒色材が挙げられる。

白色系の色材としては、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、亜鉛華、鉛白、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム等の白顔料が挙げられる。特にルチル型酸化チタンが好ましく用いられる。

#### 【0065】

その他、有彩色の色材としては、フタロシアニン系、キナクリドン系、アゾ系、縮合系、不溶性レーキ顔料、無機酸化物系の染顔料を挙げることができる。具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デユボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー185、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

#### 【0066】

帯電制御剤を兼ねる色材の構造としては、電子吸引基あるいは電子供与基をもつもの、金属錯体等のものを挙げることができる。その具体例としては、C. I. ピグメント・バイオレット1、C. I. ピグメント・バイオレット3、C. I. ピグメント・ブラック1、C. I. ピグメント・バイオレット23等を挙げることができる。

#### 【0067】

表示デバイス用粒子を構成する樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、ポリビニルブチラール、等のポリビニル系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂およびその変性体；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンのようなフッ素樹脂；ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート；アミノ樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数の樹脂を混合して使用してもよい。また、これら樹脂は、架橋させていてもよい。さらに表示デバイス用粒子には、従来の電子写真のトナー用の主要成分として知られる公知の結着樹脂を、問題なく用いることができる。

#### 【0068】

表示デバイス用粒子には、必要に応じて、帯電性を制御するために、帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、電子写真用トナー材料に使用される公知のものが使用でき、例えば、セチルピリジルククロライド、BONTRON P-51、BONTRON P-53、BONTRON E-84、BONTRON E-81（以上、オリエント化学工業社製）、COPY CHARGE PSY VP2038：クラリアントジャパン社製）等の第4級アンモニウム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、テトラフェニル系化合物、酸化金属微粒子、各種カップリング剤により表面処理された酸化金属微粒子を挙げることができる。

#### 【実施例】

##### 【0069】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。以下の実施例および比較例においては、既述した図1および図2に示す構成の画像形成媒体ないし画像形成装置を用い、白色粒子および黒色粒子の構成を変えることにより、本発明の効果を確認することとした。このとき、各部材の大きさ、材質等も既述の図1および図2で具体的に説明した構成と同様とした。

##### 【0070】

#### <表示デバイス用粒子の作製>

以下のようにして、表示デバイス用粒子として白色粒子および黒色粒子をそれぞれ作製した。

##### 1) 白色粒子の作製

###### a) 分散液Aの調製

- ・スチレンモノマー：150重量部
- ・酸化チタン（タイペークCR63：石原産業社製）：90重量部
- ・帯電制御剤（COPY CHARGE PSY VP2038：クラリアントジャパン社製）：3重量部
- ・重合開始剤AIBN（アゾイソブチロニトリル）：3重量部

上記組成からなる混合物について、10mmφのジルコニアボールを使用したボールミル粉碎を20時間実施し、分散液Aを得た。

##### 【0071】

###### b) 炭カル分散液B1～B4の調製

- ・カルボキシル基をアンモニウム塩構造としたアクリル酸-マレイン酸共重合体（数平均分子量：4000）1重量%で被覆された炭酸カルシウム（1次平均粒径：80nm）：30重量部
- ・水：70重量部

上記組成からなる混合物について、ボールミルにて30rpmで3日間微粉碎し、炭カル分散液B1を得た。

分散時間を1日間、10日間、10時間としたこと以外炭カル分散液B1と同様にして、炭カル分散液B2、B3、B4を得た。

##### 【0072】

###### c) 炭カル分散液B5の調製

- ・炭酸カルシウム（1次平均粒径：80nm）：30重量部
- ・水：70重量部

上記組成からなる混合物について、ボールミルにて30rpmで3日間微粉碎し、炭カル分散液B5を得た。

##### 【0073】

###### d) 分散液Cの調製

- ・炭カル分散液B1：18重量部
- ・20%食塩水：50重量部

上記組成からなる混合物について、乳化機（ウルトララックス）で20m/sで1分間攪拌混合し分散液C1を得た。

炭カル分散液 B 1 の代わりに、炭カル分散液 B 2 : 40 重量部、炭カル分散液 B 3 : 2 重量部、炭カル分散液 B 4 : 130 重量部、炭カル分散液 B 5 : 200 重量部を用いたこと以外は分散液 C 1 と同様にして、分散液 C 2、C 3、C 4、C 6 を得た。

【0074】

炭カル分散液 B 1 : 35 重量部を用い、乳化機（ウルトラタラックス）で攪拌混合しないこと以外は、分散液 C 1 と同様にして、分散液 C 5 を得た。得られた分散液 C 1 ~ C 6 の平均分散粒子径および分散粒子径の変動係数を表 1 に示す。

【0075】

e) 乳化液 D の作製

得られた分散液 C 1、C 2、C 3、C 4、C 5、C 6 にそれぞれ分散液 A : 30 重量部を加え、乳化機（ウルトラタラックス）用い 20 m/s で 3 分間乳化し、乳化液 D 1、D 2、D 3、D 4、D 5、D 6 を得た。

【0076】

f) 粒子 E の作製

得られた乳化液 D 1、D 2、D 3、D 4、D 5、D 6 をそれぞれ窒素気流下で 70℃ に加熱し 20 時間攪拌することで、重合し固形粒子をえた。

次に、加熱処理後の乳化液 D 1、D 2、D 3、D 4、D 5、D 6 各々に対して 35% 塩酸をそれぞれ : 15、33、2、110、30、200 重量部を加え攪拌して炭酸カルシウムを溶解した後、吸引ろ過・水洗を 5 回繰り返した後吸引ろ過後乾燥して白色粒子 E 1、E 2、E 3、E 4、E 5、E 6 を得た。

【0077】

2) 黒色母粒子の作製

- ・スチレンモノマー : 90 重量部
- ・カーボンブラック : 10 重量部
- ・重合開始剤 AIBN（アゾイソブチロニトリル） : 1 重量部

白色粒子の作製に際して用いた分散液 A の代わりに上記の成分を含む分散液 A' を用いた以外は白色粒子 E 1 と同様にして黒色粒子 F 1 を得た。

【0078】



【表 1】

|       | 平均分散粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) | 変動係数 (%) | 炭酸カルシウムの親水材料による被覆 |
|-------|---------------------------|----------|-------------------|
| 分散液C1 | 0.25                      | 40       | 有り                |
| 分散液C2 | 0.70                      | 43       | 有り                |
| 分散液C3 | 0.04                      | 38       | 有り                |
| 分散液C4 | 1.50                      | 42       | 有り                |
| 分散液C5 | 0.35                      | 65       | 有り                |
| 分散液C6 | 3.75                      | 73       | 無し                |

## 【0079】

また、得られた白色粒子、黒色粒子の粒径、粒度分布を表2に示す。なお表2中、D16vは、体積基準粒子径の大粒子径側から計算した16%目の粒子径を示し、D50vは、体積基準粒子径の大粒子径側から計算した50%目の粒子径を示し、D50pは、個数基準粒子径の大粒子径側から計算した50%目の粒子径を示し、D84pは、個数基準粒子径の大粒子径側から計算した84%目の粒子径を示す。

なお、D16v/D50vは粗粉側の粒度分布の指標であり、小さいほど粒度分布はせまく、値が1の場合には粒度単分散になる。D84p/D50pは微分側の粒度分布の指標であり、小さいほど粒度分布はせまく、値が1の場合には粒度単分散になる。これらは、例えば、ベックマン・コールター社製の測定器マルチサイザーIIを使用し、粒度測定を行うことで求めることができる。

## 【0080】

【表 2】

|        | 分散液   | 炭酸カルシウム／表示<br>用粒子成分組成物<br>(重量比) | D50v( $\mu\text{m}$ ) | D16v/D50v | D84p/D50p |
|--------|-------|---------------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| 白色粒子E1 | 分散液C1 | 18%                             | 14.5                  | 1.25      | 1.90      |
| 白色粒子E2 | 分散液C2 | 40%                             | 15.3                  | 1.30      | 1.80      |
| 白色粒子E3 | 分散液C3 | 2%                              | 17.8                  | 1.29      | 2.75      |
| 白色粒子E4 | 分散液C4 | 130%                            | 11.2                  | 1.40      | 1.95      |
| 白色粒子E5 | 分散液C5 | 35%                             | 14.3                  | 1.45      | 2.45      |
| 白色粒子E6 | 分散液C6 | 200%                            | 35.0                  | 2.10      | 測定不能      |
| 黒色粒子F1 | 分散液C1 | 18%                             | 14.0                  | 1.27      | 1.85      |

## 【0081】

## &lt;混合粒子の調製&gt;

得られた各白色粒子を黒色粒子F1と組み合わせ、これを混合して、実施例および比較例で用いる混合粒子を調製した。このとき、白色粒子と黒色粒子との配合比率（重量比）が、白色粒子：黒色粒子＝3：2となるようにした。これを手で振動攪拌し帯電させて混合粒子とした。なお、白色粒子は正極性に黒色粒子は負極性にそれぞれ帯電させた。

## 【0082】

## &lt;画像表示媒体の作製&gt;

得られた各混合粒子を、対向配置された基板（表示基板8、非表示基板18）間の空隙に封入し、定法により画像表示媒体10を用いた画像形成装置を作製した。得られた画像形成装置の透明電極4－電極14間に電圧（500V）を印加して、所望の電界を表示基板8－非表示基板18間の粒子群に作用させることにより、それぞれの粒子22、24は表示基板8－非表示基板18間を移動する。印加する電圧の極性を切替えることにより、各粒子22、24は表示基板8－非表示基板18間を異なる方向へ移動し、電圧極性を繰り返し切替えることにより表示基板8－非表示基板18間を往復する。この過程で、それぞれの粒子22、24間、および、粒子22、24と表示基板8または非表示基板18との間の衝突により、粒子22と粒子24とはそれぞれ異なる極性にさらに帯電する。

## 【0083】

上記のようにして作製された画像表示装置においては、白色粒子は正極性に、黒色粒子は負極性に帯電して、表示基板 8 - 非表示基板 18 間の電界に従って互いに異なる方向へ移動し、電界を一方向へ固定すると、各粒子 22, 24 はそれぞれ表示基板 8 または非表示基板 18 に付着し、画像が表示される。

【0084】

<評価試験>

各混合粒子を用いた画像形成装置において、上記した電圧の極性切替えを 1 秒毎に行い、各粒子 22, 24 を表示基板 8 - 非表示基板 18 間の異なる方向へ 1 秒毎に移動させた。この切替えを 1, 000 サイクル繰り返し、初期状態とした。この時表示画面側に白粒子を移動させた時の画像濃度と黒粒子を移動させた時の画像濃度の差をコントラストとした。画像濃度はマクベス濃度計を用いて評価し、濃度差が 0.7 以上の場合を十分なコントラストがあると判定した。画像の均一性は目視でざらざらした感じがしない場合を均一と判定した。

続いて、電圧の極性切替えを 0.1 秒毎として、100, 000 サイクル表示を行った後、初期状態と同様に画像濃度コントラストと画像の均一性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0085】

【表 3】

|       | 白色粒子   | 初期画質   |     | 表示後の画質 |     | 総合評価 |
|-------|--------|--------|-----|--------|-----|------|
|       |        | コントラスト | 均一性 | コントラスト | 均一性 |      |
| 実施例-1 | 白色粒子E1 | 0.72   | ○   | 0.71   | ○   | ○    |
| 実施例-2 | 白色粒子E2 | 0.74   | ○   | 0.72   | ○   | ○    |
| 比較例-1 | 白色粒子E3 | 0.58   | ○   | 0.55   | ○   | ×    |
| 比較例-2 | 白色粒子E4 | 0.72   | ×   | 0.60   | ×   | ×    |
| 比較例-3 | 白色粒子E5 | 0.62   | ×   | 0.51   | ×   | ×    |
| 比較例-4 | 白色粒子E6 | 測定不能   | ×   | 測定不能   | -   | ×    |

【0086】

表3からわかるように、白色粒子および黒色粒子共に本発明の表示デバイス用粒子製造方法により作製された表示デバイス用粒子を用いた実施例では、画像濃度コントラストおよび画像の均一性は共に良好で、100,000サイクル表示後の画質の劣化も極めて小さかった。一方、白色粒子として本発明の表示デバイス用粒子製造方法を適用せずに作製した表示デバイス用粒子を用いた場合には、画像濃度コントラストや画像の均一性が不十分であり、また100,000サイクル表示後にさらに劣化した。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】 画像表示媒体を用いた画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

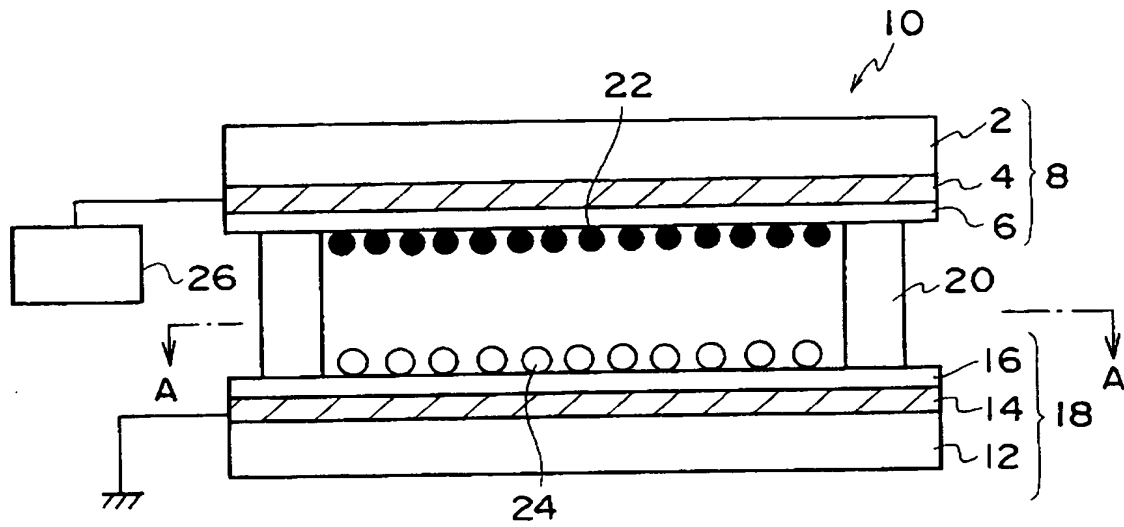
【図2】 図1に示す画像形成装置のA-A断面図である。

【符号の説明】

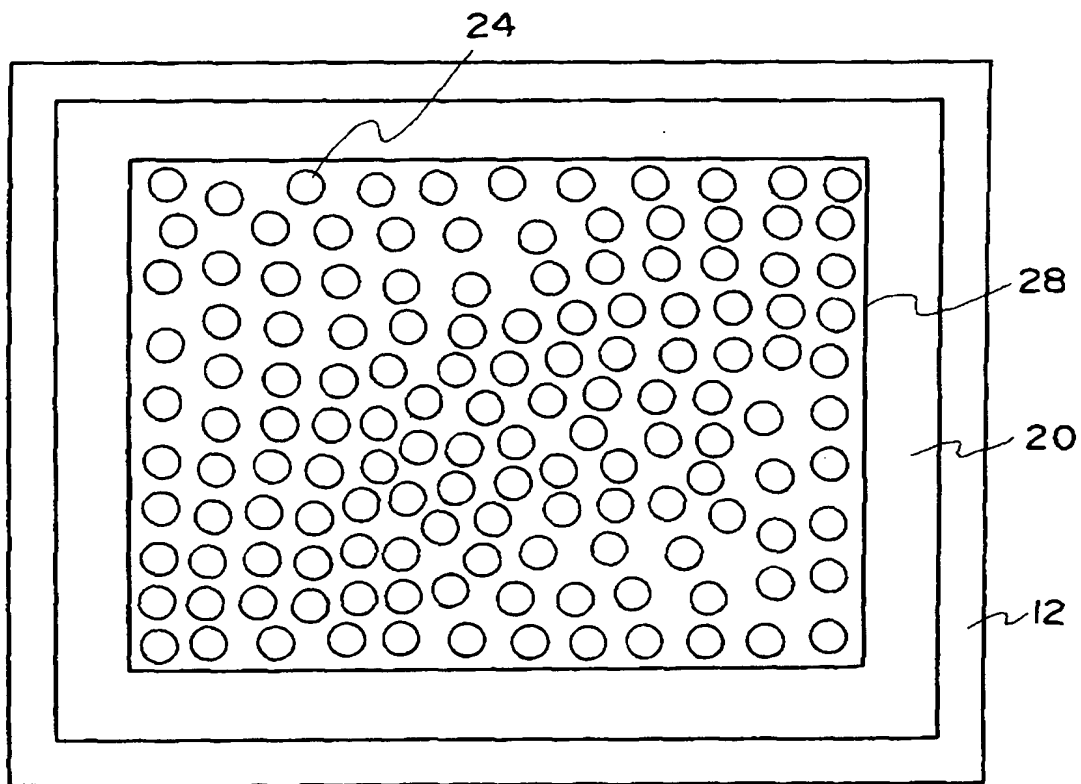
【0088】

- 2 透明支持体
- 4 透明電極
- 6 保護層
- 8 表示基板
- 10 画像表示媒体
- 12 支持体
- 14 電極
- 16 保護層
- 18 非表示基板
- 20 スペーサ
- 22 黒色粒子
- 24 白色粒子
- 26 電圧発生手段

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒度分布の狭い表示デバイス用粒子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 色材及び重合性単量体もしくは樹脂を少なくとも含む表示用粒子成分組成物に乳化助剤として炭酸カルシウムを加えて乳化させる乳化工程を少なくとも含み、正または負に帯電し得る性質及び色彩を有する表示デバイス用粒子の製造方法において、前記乳化助剤が親水性有機材料により被覆された炭酸カルシウムであり、前記乳化助剤の水系媒体中における平均分散粒子径が  $0.05\mu\text{m}$  以上  $1\mu\text{m}$  以下の範囲内であり、かつ、分散粒子径の変動係数が  $60\%$  以下であることを特徴とする表示デバイス用粒子の製造方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 2 8 9 7 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 4 9 6 ]

|          |                        |
|----------|------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 6 年 5 月 2 9 日    |
| [変更理由]   | 住所変更                   |
| 住 所      | 東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号 |
| 氏 名      | 富士ゼロックス株式会社            |